Über
neue Derivate der Palmitinsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doctorwürde

vorgelegt

der Hohen Philosophischen Facultät

der

Universität Rostock

von

Christo Jordanoff
aus Wratza in Bulgarien.

Rostock.
Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.
1891.

Referent:
Professor Dr. **Michaelis.**

Dem hochverehrten Herrn

Evlogio Georgieff

Präsident der bulgarischen Wohltätigkeits-Gesellschaft

zu Bukarest

gewidmet

vom Verfasser.

Während bei den niedern Gliedern der Fettsäurereihe die verschiedenartigsten Abkömmlinge, welche durch Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Halogene, Hydroxyl-, Amido-Gruppen etc. entstehen, ziemlich vollständig dargestellt und untersucht sind, treten bei den höheren Gliedern dieser Reihe zahlreiche Lücken auf und selbst über die Halogensubstitutionprodukte dieser Säuren ist ausser den Verbindungen, welche durch Anlagerung von Brom resp. Jod an die ungesättigten Säuren der Ölsäurereihe entstehen, so gut wie gar nichts bekannt.

Eine vereinzelte Angabe von Oudemans[1]) aus dem Jahre 1863 bezieht sich auf Monobromstearinsäure, welche er durch Erhitzen von Stearinsäure mit Brom und Wasser auf 130—140° erhalten haben will. Erst im vorigen Jahre wurde im hiesigen Laboratorium begonnen, diese Lücke auszufüllen und auf Grund der zuerst von C. Hell vorgeschlagenen und von Volhard weiter ausgebildeten Bromirungsmethode organischer Säuren mit Hilfe des amorphen Phosphors die Darstellung direkter Bromsubstitutionsprodukte höheren Fettsäuren in Angriff genommen. Die von C. Hell und Twerdomedoff[2]) bei der Myristinsäure erhaltene Resultate liessen den

[1]) Jahresber. d. Chemie. 1863. 334.
[2]) Ber. d. chem. Ges. 1889. 1745.

Wunsch rege werden, diese Methode auch bei anderen Fettsäuren anzuwenden und ich habe mich auf den Rat des Herrn Prof. Dr. Carl Hell entschlossen, die Palmitinsäure einem eingehenden Studium in dieser Richtung zu unterwerfen.

Was die Derivate der Palmitinsäure betrifft, so beschränken sich dieselben auf die Kenntnis der Salze, Ester, des Chlorids, Amids, Nitrils, Anhydrids und des Ketons der Palmitinsäure.

Über die Darstellung von Substitutionsprodukten findet sich ausser einer Angabe von Brodie[1]) über die Einwirkung des Chlors auf die Palmitinsäure, wobei dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur unverändert bleiben, bei höherer Temperatur in eine 4fach chlorierte ölige Säure und im Sonnenlicht in noch chlorreichere harzige Produkte übergehen soll, nichts in der Literatur. In neurer Zeit ist von K. Hazura und A. Grüssner[2]) die Bildung einer Dioxypalmitinsäure bei der Oxydation der Hypogeasäure mit Kaliumpermanganat nachgewiesen worden.

---

[1]) J. prakt. Chem. (I.) 48. 395.

[2]) Chem. Centr. 1889. Bd. II. S. 317. Monatsh. Chem. 10. 242.

Darstellung der Palmitinsäure.

Zur Darstellung der für meine Untersuchungen notwendigen Palmitinsäure diente mir die Methode von Krafft.[1]) Statt des Japanwachses wandte ich jedoch Palmöl an, von welchem eine grössere Quantität durch die Freundlichkeit des Herrn Dr. Nördlinger zur Verfügung stand. Das Palmöl wurde mit wässriger Natronlauge (auf 1 Teil Palmöl $^1/_4$ Teil NaOH) verseift, die so erhaltene Seife in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Fettsäurekuchen wurden abgehoben und zur Entfernung des Glaubersalzes und der überschüssigen Schwefelsäure wiederholt mit warmem Wasser umgeschmolzen und schliesslich zur Beseitigung der Ölsäure mit Alkohol angerührt und vorsichtig abgepresst.

Die so erhaltene halbharte körnige Fettsäure wurde der Destillation im Vacuum mit eingesetzter Capillare unterworfen. Dies geschah anfangs in Retorten von ca. $^1/_2$ Liter Inhalt, welche am obern Teil mit Asbestpapier umwickelt und in einem Bad von gepulvertem Graphit erhitzt wurden. Retorten von grösserem Inhalt zu nehmen, erwies sich als unzweckmässig, da dieselben gewöhnlich gleich beim Beginn der Destillation springen, und dadurch

[1]) Ber. d. chem. Ges. 1888. 2265.

erheblichen Verlust an Material verursachten. Statt der Retorte wandte ich bei späteren Darstellungen mit Vorteil einen grösseren Destillierkolben von $^1/_2$ Liter mit angeblasener kurzer und nicht zu enger Röhre an, welche sowohl den Druck als auch die Temperatur sehr gut aushielten. Auch empfiehlt es sich, die zu einer Capillare ausgezogene Röhre, in welche auch das Thermometer hineingeschoben wird, mit einer Klammer festzuhalten, indem es mir wiederholt vorgekommen ist, dass die Glasröhre im Laufe der Destillation in Folge des Erweichens des Kautschukkorks durch den grossen Druck in die Retorte hineingepresst, die Capillare abgebrochen und dadurch die im Gange befindliche Destillation auf das störendste unterbrochen wurde.

Die Destillation wurde zuerst unter einem Druck von 95—97 mm vorgenommen, weil hierbei das Aufschäumen und Übersteigen geringer ist; bei der späteren Rektifikation, wann einmal die Ölsäure beseitigt ist, wurde die Destillation auch bei niederem Druck, gewöhnlich bei 15 mm vorgenommen. Durch viermalige Destillation unter einem Druck von 97 mm wurde so eine zwischen 262—265 ° übergehende ganz farblose in perlmutterglänzende Schuppen erstarrende Palmitinsäure erhalten, deren Schmelzpunkt bei 61,5 ° lag, und somit den gewöhnlichen für die Palmitinsäure (62 °) nicht ganz erreicht. Die Elementaranalyse, so wie die Darstellung eines Silbersalz lieferten jedoch ein so befriedigendes Resultat, dass an der Reinheit der Säure nicht gezweifelt werden konnte.

0,2620 gr Säure gaben 0,7206 gr CO_2 und 0,2956 gr H_2O.

Die Formel $C_{16}H_{32}O_2$	C	H
verlangt	74,97 %	12,52 %
gefunden	75,01 %	12,54 %.

Das Silbersalz wurde durch Fällen einer heissen mit etwas Ammoniak versetzten alkoholischen Lösung der Palmitinsäure mit Silbernitrat dargestellt. Der Niederschlag wurde heiss abfiltriert und zuerst so lange mit heissem Wasser, bis er keine Silberreaktion mehr zeigte und nachher mit heissem Alkohol ausgewaschen bis der Niederschlag vollständig von der Palmitinsäure befreit war. Das so erhaltene, bei 105 ° getrocknete Salz gab bei zwei Silberbestimmungen folgende Resultate:

I 0,2176 gr Säure hinterlassen 0,0694 gr Ag.
II 0,1270 „ „ „ 0,0384 „ „
Die Formel $C_{16}H_{31}O_2Ag$ verlangt 29,80 % Ag.
gefunden { I 30,51 % „ / II 30,23 % „

Da bei der Darstellung der Palmitinsäure aus Palmöl wegen Anwesenheit einer grossen Menge von Oleïn die Absonderung der letzteren mehr Zeit verlangt und die Ausbeute an reiner Palmitinsäure nicht befriedigend ist, so habe ich bei späteren Darstellungen auch japanisches Wachs verwandt. Schon Sthamer[1]) hat durch seine ausführlichen Untersuchungen des japanischen Wachs nachgewiesen, dass es fast ausschliesslich aus dem Glycerid der Palmitinsäure besteht. Später haben Krafft und Schmidlin, dies bestätigt und C. Mayer,[2]) nach folgendem einfachen Verfahren reine Palmitinsäure daraus dargestellt: „Man verseift 3 Teile japanisches „Wachs“ mit einer Lösung von einem Teil Kalihydrat in ein Teil Wasser, zersetzt die erhaltene Seife mit warmer Salzsäure und destilliert die Palmitinsäure ein- oder zweimal im luftverdünnten Raume. Durch vorsichtiges Arbeiten kann dieselbe so ohne Anwendung von Kry-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 43. 339.
[2]) Ber. d. chem. Ges. 1888. 2265.

stallisationsmitteln und selbst ohne Pressen sofort völlig rein und bei 62° schmelzend erhalten werden. Bei Verarbeitung grösserer Quantitäten liegt mitunter der Schmelzpunkt in Folge der Bildung von wenig öligen Beimengungen 1—2° zu tief; es genügt dann eine Krystallisation der rohen Palmitinsäure aus dem etwa dreifachen Gewichte 70—75prozentigen Weingeistes und Auspressen des in der Kälte (bei ca. 10°) ausgeschiedenen Krystallbreies zur vollständigen Reinigung."

Die Angaben von Krafft kann ich in jeder Weise bestätigen. Das erste Destillat unter 18 mm Druck bei 223° der aus japanischem Wachs nach obigen Verfahren gewonnenen Palmitinsäure schmolz bei 60°, nach nochmaliger Destillation unter demselben Druck konnte eine Säure von genau 62° Schmelzpunkt erhalten werden. Aus einem Kilogramm japanisches Wachs bekam ich fast 500 gr reiner Palmitinsäure, während dieselbe Menge Palmöl kaum 200 gr lieferte und die Palmitinsäure nicht so vollkommen rein war, wie die aus japanischem Wachs.

α-Brompalmitinsäure.

$$CH_3(CH_2)_{13}CH \cdot BrCOOH.$$

Die Bromierung der Palmitinsäure gelingt, wie bei den anderen Gliedern der Fettsäurereihe leicht nach der von C. Hell[1]) und Volhard[2]) angegebenen Methode mittels amorphen Phosphors. Die von Volhard[3]) angegebene Gleichung:

$$3\,RCH_2COOH + P + Br_8 =$$
$$3\,RCH \cdot BrCOBr + PO_3H + 2\,HBr$$

[1]) Ber. d. chem. Ges. 20. 217.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 242. 141.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 242. 161.

ist jedoch nicht genau richtig, d. h. es fehlten noch 3 At. Brom; sie muss lauten:

$$3\,RCH_2COOH + P + Br_{11} =$$
$$3\,RCH \cdot Br \cdot COBr + PO_3H + 5\,HBr.$$

Für 175 gr Palmitinsäure sind nach dieser Gleichung nötig: 7,06 gr P und 200,5 gr = 62,92 ccm Br. Die obige Menge Palmitinsäure wurde fein zerrieben und mit gut ausgewaschenem, gut getrocknetem amorphen Phosphor innig gemischt in einem Kölbchen, das mit Rückflusskühler verbunden ist, an dessen oberen Ende ein mit Wasser gefülltes Gefäss zur Absorbtion des Bromwasserstoffs angebracht ist, tropfenweise mittels eines in eine feine Spitze ausgezogenen Scheidetrichters vorsichtig mit 65 ccm vollständig trocknem Brom zusammengebracht. Nachdem die erste heftige mit Feuererscheinung begleitete Reaktion vorbei ist, kann das übrige Brom rascher zugegeben werden; hierauf wird noch so lange im Wasserbad erwärmt als noch Bromdämpfe wahrgenommen werden. Der Inhalt des Kölbchens, aus einer dicken, beweglichen dunkelrötlichen Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist, bestehend, wird zur Abscheidung der Brompalmitinsäure in kaltes Wasser gegossen und das Produkt nach stattgehabter energischer Zersetzung durch Dekantieren mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine saure Reaktion mehr zeigt. Hiebei bemerkt man wie die zuerst bewegliche schwere Flüssigkeit, indem sie grosse Mengen Wasser emulgiert, ihre Farbe und Konsistenz verändert, und schliesslich in eine butterartige, dem Lanolin ähnliche Masse, welche mehr als $^9/_{10}$ aus Wasser besteht, sich verwandelt. Bei Anwendung von eiskaltem Wasser ist die Auf-

nahmefähigkeit für dasselbe nicht so bedeutend, wie bei lauem Wasser, von welchem, wie aus einer direkten Bestimmung hervorging, ca. 2300 ccm von 175 gr Brompalmitinsäure aufgenommen wurden. Um dieses aufgenommene Wasser von der Brompalmitinsäure zu trennen, wendet man am besten Aether oder Ligroïn an. Durch blosses Absaugen ist eine Trennung nicht herbeizuführen. Das Trocknen auf dem Wasserbad oder im Vacuum nimmt ausserordentlich lange Zeit in Anspruch, auch die Anwendung von Alkohol, der durch die grosse Wassermasse sehr verdünnt wird, empfiehlt sich nicht. Erwärmt man dieselbe jedoch mit etwa $^{2}/_{10}$ Ligroïn, so löst dasselbe die Brompalmitinsäure vollständig zu einem klaren, gelben Liquidum auf, welches auf dem darunter abgeschiedenen Wasser schwimmt und leicht mittels eines Hebers oder Scheidetrichters getrennt werden kann. Die Ligroïn-Lösung wird durch trockenes Papier filtriert und zur Verdunstung hingestellt. Hiebei scheidet sich die Brompalmitinsäure in glänzenden schuppigen, der Palmitinsäure ähnlichen Krystallen ab, welche auf dem Wasserbad geschmolzen beim Erkalten krystallinisch erstarren, wobei sich schöne durchsichtige Prismen oder spitzige Pyramiden erkennen lassen. Wendet man keinen leichtflüchtigen Petroleumäther an, so hinterbleibt eine ligroïnhaltige Mutterlauge, die beim Verdunsten an der Luft das Lösungsmittel nicht vollständig verliert und beim Erhitzen auf dem Wasserbad schwarz wird, ohne dass die abgeschiedene gebräunte Säure ihren Schmelzpunkt wesentlich verändert hatte.

Wenn man die in Ligroïn oder Äther gelöste Monobrompalmitinsäure bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser in einer Porzellanschale eindampft, so zeigt sie, ebenso wie die krystallisierte reine Säure

nicht mehr die Eigenschaft Wasser aufzunehmen und damit die oben erwähnte Emulsion zu bilden.

Die α-Brompalmitinsäure ist gewöhnlich eine schwach gelblich gefärbte, in reinem Zustand ganz weisse krystallinische Substanz, nicht löslich in Wasser, aber sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Alkohol; ihr Schmelzpunkt liegt bei 51,5 –52 °. Sie erzeugt keine Blasen auf der Haut.

Zwei ausgeführte Brombestimmungen lieferten folgendes Resultat:

I 0,4542 gr Substanz gaben 0,2568 gr AgBr.
II 0,3974 „ „ „ 0,2250 „ „

Die Formel $C_{16}H_{31}BrO_2$ verlangt 23,87 % Br.

gefunden { I 24,02 % „ / II 24,05 % „

α-Brompalmitinsäureäthylester

$$CH_3(CH_2)_{13}CH \cdot Br \cdot COOC_2H_5$$

wurde durch Einleiten von Salzsäuregas bis zur Sättigung in die erwärmte alkoholische Lösung der α-Brompalmitinsäure dargestellt. Man destilliert den grössten Teil des überschüssigen Alkohols ab, versetzt mit Wasser und Äther, wäscht die ätherische Lösung mehrmals mit Wasser aus, trocknet mit Chlorcalcium und destilliert den Äther ab, wobei der Ester als dunkelrötlich gefärbtes Liquidum hinterbleibt, das bei der Destillation im luftverdünnten Raume unter 18 mm Druck gegen 221,5 °, unter 38 mm Druck gegen 241,5 ° unter geringer Zersetzung destilliert, und dann eine schwach gefärbte, fruchtartig riechende Flüssigkeit darstellt, die in Äther, Alkohol, CS_2, $CHCl_3$ leicht löslich ist.

Eine Brombestimmung gab folgendes Resultat:
0,3754 gr Substanz hinterlassen 0,1916 gr AgBr.
Die Formel $C_{18}H_{35}BrO_2$ verlangt 22,02 % Br.
gefunden 21,72 % „

Die so dargestellte Säure und deren Ester dienten mir als Ausgangsmaterial für die einiger anderer wichtigen bis dahin unbekannten Abkömmlinge der Palmitinsäure.

α-Oxypalmitinsäure.

$CH_3(CH_2)_{13}CH \cdot OHCOOH.$

Zur Darstellung dieser Säure wurde Brompalmitinsäure, in überschüssiger alkoholischer Kalilauge gelöst, in einem Kolben mit Rückflusskühler so lange gekocht bis das ausgeschiedene Kalisalz der Oxysäure am Boden sich deutlich absetzte. Wenn man das Reaktionsprodukt mit Wasser versetzt, so bildet sich eine schleimige schaumige Lösung, welche nicht filtriert werden kann. Man muss daher die überstehende alkoholische Lösung abgiessen und das abgeschiedene Salz mit Alkohol abwaschen oder das Ganze mit verdünnter Salzsäure zersetzen, und dann filtrieren. Die abgeschiedene Oxypalmitinsäure wurde mit Wasser ausgekocht, wobei sich die auffallende Erscheinung zeigt, ähnlich wie bei Oxymyristinsäure, dass die Säure zuerst bei gelindem Erwärmen zu einer Emulsion wurde, die mit der Erhöhung der Temperatur sich in eine auf dem Wasser schwimmende, gelbliche, durchsichtige gelatinöse Masse verwandelt, welche nach dem Abkühlen erstarrt und dann ganz weiss wird. Hiernach wurde Oxypalmitinsäure mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestillieren des Äthers einen weissen amorphen

Körper, welcher aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Sie krystallisiert in kleinen schuppigen glänzenden Krystallen, welche sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und anderen Lösungsmitteln sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 82—83 °.

Zwei ausgeführte Elementaranalysen lieferten folgende Resultate:

I 0,3568 gr Substanz gaben 0,9180 gr CO_2 und 0,3742 gr H_2O.

II 0,2798 gr Substanz gaben 0,7174 gr CO_2 und 0,2982 gr H_2O.

Die Formel $C_{16}H_{32}O_3$		C	H
verlangt		70,56 %	11,79 %
gefunden	I	70,16 %	11,65 %
	II	69,91 %	11,84 %.

Salze der α-Oxypalmitinsäure.

Es wurde eine Reihe von Salzen dargestellt und von den meisten derselben Metallbestimmungen ausgeführt.

Kupfersalz.

Dasselbe wurde durch Fällen einer heissen alkoholischen Lösung der freien Säure mit einer ebensolchen von Kupferacetat dargestellt. Der Niederschlag wurde mit heissem Wasser und nachher mit heissem Alkohol ausgewaschen. Trocken stellte das Kupfer-Oxypalmitinat ein hell-grünes Pulver dar, welches unlöslich in Wasser und Alkohol ist. Zur Analyse wurde das Salz bei 110 ° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die abgewogene Menge Salze wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst, die abgeschiedene organische Säure abfiltriert und das Kupfer im Filtrat

mit H_2S gefällt. Das Schwefelkupfer wurde im Wasserstoffstrom zu Kupfersulfür reduziert.

0,2346 gr Salz gaben 0,0362 gr Cu_2S oder
0,0288 gr Cu.

Die Formel $(C_{18}H_{31}O_3)_2Cu$ verlangt 10,42 % Cu
gefunden 10,14 % „

Bleisalz.

Durch Fällen der heissen alkoholischen Lösung der freien Säure mit einer ebensolchen von Bleiacetat bildet sich ein weisser pulvriger Niederschlag, welcher unlöslich in Alkohol und Wasser ist. Zur Analyse wurde das Salz auch bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und das Blei durch Überführung in das Sulfat bestimmt.

0,3246 gr Salz gaben 0,1304 gr $PbCO_4$.

Die Formel $(C_{16}H_{21}O_3)_2Pb$ verlangt 27,62 % Pb
gefunden 27,42 % „

Bariumsalz.

Dieses fällt aus einer heissen alkoholischen Lösung des oxypalmitinsauren Ammoniums beim Versetzen mit Chlorbarium in undeutlich krystallinischen Flocken aus. Die Mischung wurde gekocht und einige Zeit stehen gelassen, um sich abzusetzen. Der Niederschlag, abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet, stellt ein weisses, auch in Wasser unlösliches krystallinisches Pulver dar. Das bei 110° getrocknete Salz wurde mit konzentrierter Schwefelsäure im Platintiegel eingedampft, geglüht und als schwefelsaurer Baryt gewogen.

0,2684 gr Salz hinterlassen 0.0918 gr $BaSO_4$.
Die Formel $(C_{16}H_{31}O_3)_2Ba$ verlangt 20,19 % Ba
gefunden 20,41 % „

Auf dieselbe Weise wurde noch das Calcium und Strontiumsalz dargestellt, welche wie das Bariumsalz weisse krystallinische Pulver darstellen.

α-Acetyloxypalmitinsäure

$CH_3(CH_2)_{13}CH \cdot O(CH_3CO)COOH$.

Um diese Verbindung darzustellen, wurde in einen Kolben mit Rückflusskühler Oxypalmitinsäure in überschüssiges Acetylchlorid eingetragen. Nach einstündigem Kochen trat mit der fortschreitenden Acetylierung vollständige Lösung ein. Das überschüssige Acetylchlorid wurde abdestilliert und das zurückbleibende Reaktionsprodukt allmählich in Wasser ausgegossen. Hierbei scheidet sich Acetyloxypalmitinsäure in kleinen nicht zusammenfliessenden Öltröpfchen ab, die so lange mit Wasser ausgewaschen wurden, bis das abfliessende Wasser keine Chlorreaktion mehr zeigte. Die ausgewaschene Säure wurde mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb sie als harzige Masse zurück, welche nicht krystallisieren wollte. Dagegen lässt sie sich aus Alkohol leicht krystallisiert erhalten und bildet dann ähnliche weisse schuppige Krystalle, die leicht löslich in Äther, etwas schwerer in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 62,5°. Nach dem Erstarren stellt sie eine etwas gelblich gefärbte porzellanartige harte körnige Masse dar; die Säure schmeckt deutlich sauer, viel mehr als Palmitinsäure und Oxypalmitinsäure.

Zwei ausgeführte Elementaranalysen lieferten folgende Resultate:

I 0,2498 gr Substanz gaben 0,6324 gr CO_2 und 0.2502 gr H_2O.

II 0,2698 gr Substanz gaben 0,6794 gr CO_2 und 0,2656 gr H_2O.

Die Formel $C_{18}H_{34}O_4$		C	H
verlangt		68,76 %	10,85 %
gefunden	I	69,02 %	11,12 %
	II	68,68 %	10,93 %.

Ich habe zur weiteren Feststellung ihrer Zusammensetzung eine abgewogene Menge mit titrierter Natronlösung verseift, und den Überschuss mit Salzsäure zurücktitriert.

Hierbei wurden verbraucht:

1,5724 gr Substanz wurden in 25 ccm Normalnatronlauge gelöst, von denen 10,4 ccm notwendig waren, oder in Prozenten 25,45; die nach der Gleichung:

$$CH_3(CH_2)_{13}CH \cdot O(CH_3CO)COOH + 2\ NaHO =$$
$$CH_3(CH_2)_{13}CH \cdot OHCOONa + CH_3COONa + H_2O$$

verlangte prozentische Menge an Natronhydrat ist 25,54.

α-Amidopalmitinsäure.

$$CH_3(CH_2)_{13}CH \cdot NH_2COOH.$$

Die Darstellung dieser Säure geht nicht so leicht von statten. Wenn man Monobrompalmitinsäure mit alkoholischem Ammoniak im Überschuss einige Stunden in geschlossener Röhre im Wasserbad erhitzt, so findet man schliesslich, dass sich fast die ganze Brompalmitinsäure in eine krystallinische Masse verwandelt hat. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser zersetzt und da sich hierbei infolge des überschüssigen Ammoniaks eine

emulsionsartige schleimige Lösung des Ammoniumsalzes gebildet hatte, welche nicht filtriert werden konnte, so wurde das überschüssige Ammoniak zuvor mit Schwefelsäure neutralisiert und dann das zurückbleibende krystallinische Pulver abgesaugt. Die noch vorhandene unverändert gebliebene Monobrompalmitinsäure wurde durch Auskochen und Auswaschen mit heissem Alkohol beseitigt. Der unlösliche Rückstand enthält neben der Amidopalmitinsäure noch eine beträchtliche Menge von schwefelsaurem Ammonium, von denen die erstere leicht durch wiederholte Krystallisation aus Eisessig befreit werden konnte. Die Krystalle wurden nochmals mit heissem Alkohol, schliesslich mit Äther gewaschen, und stellten dann die reine Amidosäure dar.

Eine bessere Ausbeute wird erzielt, wenn man die Lösung der Brompalmitinsäure in alkoholischem Ammoniak auf 130—140 ° erhitzt und den Röhreninhalt, statt in demselben das Ammoniak mit Schwefelsäure abzudampfen, durch Destillation auf dem Wasserbad von überschüssigem Ammoniak und Alkohol befreit und dann mit Wasser die Amidopalmitinsäure, die sich jetzt leicht abfiltrieren lässt, abscheidet. Durch Waschen mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther wird der grösste Teil des Bromammoniums, sowie auch die noch unverändert gebliebene Brompalmitinsäure beseitigt. Da sich jedoch das so gereinigte Produkt immer noch halogenhaltig erwies, so wurde es noch mit ganz verdünnter Natronlauge behandelt, wodurch die letzten Spuren von Halogen beseitigt werden konnten.

Die so erhaltene reine Amidopalmintinsäure stellte ein weisses krystallinisches Pulver dar, welches in Alkohol, Äther, Benzol und anderen ähnlichen Lösungsmitteln vollständig unlöslich, schwer in kaltem und leicht in kochendem Eisessig löslich ist, woraus sie

krystallisiert erhalten werden kann. Sehr leicht löst sie sich in alkoholischer Lösung der Alkalihydrate auf und beim Eindampfen dieser Lösung scheiden sich schöne fettglänzende Blättchen ab, welche aus dem Alkalisalz der Amidopalmitinsäure bestehen; ihr Schmelzpunkt liegt bei 228–229°.

Zwei Elementaranalysen lieferten folgende Resultate:

I 0,3124 gr Substanz gaben 0,8094 gr CO_2 und 0,3552 gr H_2O.

II 0,3522 gr Substanz gaben bei 731,4 mm und 19,5° 15,4 ccm N.

Die Formel $C_{16}H_{33}NO_2$

		N	C	H
verlangt		5,18 %	70,81 %	12,20 %
gefunden	I	—	70,67 %	12,63 %
	II	4,94 %	—	—

Acetylamidopalmitinsäure.

$CH_3(CH_2)_{13}CH \cdot NH(CH_3CO)COOH$.

Das Acetylderivat der Amidopalmitinsäure wurde in derselben Weise dargestellt, wie das der Oxypalmitinsäure. Nach ca. 3–4stündigem Kochen mit Acetylchlorid war die unlösliche Amidopalmitinsäure verschwunden, wodurch die stattgehabte Umsetsung angezeigt wurde. Das Acetylchlorid nahm dabei eine rötliche Farbe an. Nach dem Abdestillieren des Acetylchlorids blieb in dem Kolben ein dickes, dunkel-rötliches Liquidum zurück, welches mit Wasser so lange ausgewaschen wurde, bis sich keine Chlorreaktion mehr zu erkennen gab. Es wurde mit Äther ausgezogen und aus der ätherischen Lösung der letztere abdestilliert.

Die Acetamidopalmitinsäure ist im Gegensatz zu der freien Amidopalmitinsäure in Alkohol löslich, scheidet sich aus dieser Lösung als harzige gegen 33.5° schmelzende Masse ab, welche nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

Zwei Elementaranalysen lieferten folgende Resultate:

I 0.2420 gr Substanz gaben 0.6140 gr CO_2 und 0,2574 gr H_2O.

II 0,3026 gr Substanz gaben bei 730.8 mm und 22,8° 10,8 ccm N.

Die Formel $C_{18}H_{35}NO_3$

		N	C	H
verlangt		4,49 %	68,94 %	11,21 %
gefunden	I	—	69,19 %	11,81 %
	II	3,98 %	—	—

Anilidopalmitinsäure.

$CH_3(CH_2)_{13}CH(C_6H_5NH)COOH$.

Die Darstellung dieser Säure geht sehr leicht von statten, wenn man die Brompalmitinsäure mit überschüssigem Anilin 3–4 Stunden lang zum Kochen erhitzt. Nach der Abkühlung erstarrt die ganze Mischung zu einer unkrystallinischen grauen Masse, aus der das überschüssige Anilin mit verdünnter Salzsäure entfernt werden kann. Es hinterbleibt so die unreine Anilidosäure, die durch Auskochen mit Alkohol und wiederholtes Krystallisieren daraus nahezu farblos erhalten werden konnte.

Aus siedender alkoholischer Lösung scheidet sie sich als pulveriger Niederschlag aus, der keine eigentliche krystallinische Form erkennen liess. Leichter als in Alkohol löst sie sich in Äther und

Benzol, konnte aber auch aus diesen Lösungsmitteln nicht krystallisiert erhalten werden; der Schmelzpunkt liegt bei 141—142 °.

Zwei Elementaranalysen gaben folgende Resultate:

I 0,3024 gr Substanz gaben 0,8406 gr CO_2 und 0,2944 gr H_2O.

II 0,6290 gr Substanz gaben bei 739,5 mm und 16 ° 21,6 ccm N.

Die Formel $C_{22}H_{37}NO_2$

		N	C	H
verlangt		4,03 %	76,05 %	10,68 %
gefunden	I	—	75,08 %	10,82 %
	II	3,965 %	—	—

Palmitinsäureanilid.

$(C_{18}H_{31}O)C_6H_5NH$.

Zum Vergleich mit der Amidopalmitinsäure habe ich auch noch das Palmitinsäureanilid, $C_{15}H_{31}CO \cdot NHC_6H_5$, welches bis jetzt noch nicht bekannt zu sein scheint, gleichfalls dargestellt. Dasselbe lässt sich ohne Schwierigkeit durch längeres Kochen von Palmintinsäure mit überschüssigem Anilin erhalten. Man fährt mit dem Erhitzen so lange fort, bis die Mischung ein ganz gleichmässiges Aussehen angenommen hat und beim Herausnehmen kleiner Proben der Mischung nicht mehr die schuppenförmigen Krystalle von Palmitinsäure wahrzunehmen, auch die bei der Umsetzung entstehenden Wasserdämpfe vollständig verschwunden waren. Nach meinen Beobachtungen ist dies nach etwa fünfstündigem Kochen der Fall.

Der Überschuss von Anilin wurde mit Salzsäure entfernt, die zurückbleibende graue Masse gut mit

Wasser ausgewaschen und da sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol das Produkt nicht ganz rein weiss erhalten liess, dasselbe der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen, wobei es unter 17 mm Druck bei 282—285 ° ohne Zersetzung überdestilliert und sich in der Vorlage als ganz farblose Flüssigkeit aussammelt, die nach dem Erkalten strahlig krystallinisch erstarrt. Aus alkoholischer Lösung wird es in langen zarten seidenglänzenden Nadeln erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 90,5 °. Es ist leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Zwei Elementaranalysen lieferten folgende Resultate:

I 0,3492 gr Substanz gaben 1,0192 gr CO_2 und 0,3544 gr H_2O.

II 0,3326 gr Substanz gaben bei 737,5 mm und 17 ° 13,4 ccm N.

Die Formel $C_{22}H_{37}NO$

		N	C	H
verlangt		4,24 %	79,72 %	11,20 %
gefunden	I	—	79,61 %	11,28 %
	II	4,62 %	—	—

Über die Einwirkung von Cyankalium auf α-Brompalmitinsäureäthylester.

Es erschien mir ferner von Interesse bei der grossen Reaktionsfähigkeit und der verhältnismässigen Beständigkeit, welche die Brompalmitinsäure bei der Umsetzung mit andern Körpern zeigte, auch das Verhalten gegen Cyankalium zu untersuchen, um so mehr als hierdurch auch die Möglichkeit geboten wurde über die Konstitution der Monobrompalmitinsäure und der aus ihr dargestellten Derivate näheren Aufschluss zu erhalten.

Gewöhnlich wird zwar angenommen, dass der Eintritt des ersten Bromatoms in eine Fettsäure bei der direkten Substitution in der sogenannten Alphastellung erfolgt, es ist dies für die niederen Glieder, namentlich wenn die Bromierung unter Mitwirkung des amorphen Phosphors erfolgt, mit ziemlicher Sicherheit nachgewiesen. Bei den höheren Repräsentanten der Fettsäurereihe konnte jedoch die Möglichkeit ins Auge gefasst werden, dass bei der grossen Zahl von CH_2-Gruppen auch eine andere, als gerade die der COOH benachbart stehende, bei diesem Substitutionprozess sich beteiligt.

Befand sich das Bromatom thatsächlich in der Alphastellung, so musste bei dem Austausch desselben gegen die Cyangruppe und Verseifen des entstandenen Nitrils eine Monotetradekylmalonsäure entstehen,

welche durch das für alle Malonsäuren charakteristische Verhalten der Hitze Kohlensäure abzuspalten und in die entsprechende einbasische Säure der Fettsäurereihe überzugehen, direkt als eine solche gekennzeichnet werden konnte. War das Bromatom an einer andern Stelle des Palmitinsäure-Moleküls eingetreten, so musste sich eine Dicarbonsäure mit wesentlich anderen Eigenschaften bilden.

In einem Kolben mit Rückflusskühler wurde der Ester in Alkohol gelöst, zu dieser Lösung etwas mehr als die theoretische Menge in wenig Wasser gelöstes Cyankalium (auf 60 gr Ester 15 gr CyK) hinzugefügt und auf dem Wasserbad längere Zeit gekocht. Schon nach einer Stunde wurde die vorher gelbliche Mischung hellbraun, und nach 4 bis 5tägigem Kochen ganz dunkelschwarz, zugleich bemerkte man in der Kühlröhre einen reichlichen Absatz von Ammoniumcarbonat. Nachdem sich eine reichliche Menge Bromkalium am Boden abgesetzt hat, wird das Kochen unterbrochen und die Flüssigkeit nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen Bromkalium und einer geringer Menge von Huminsubstanzen abfiltriert und aus dem Filtrat der Alkohol abdestilliert.

Der Rückstand wurde mit Äther ausgeschüttelt und die in Äther unlösliche, alkalisch reagierende Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt. Die freigemachte organische Säure wurde mit Äther ausgezogen, der Äther abdestilliert und die zurückbleibende gelbliche, bei 69° schmelzende Masse aus Alkohol umkrystallisiert. Besser als Alkohol eignet sich Petroleumäther zur Krystallisation und zur Trennung dieses aus einem Gemenge von Palmitinsäure und Cyanpalmitinsäure bestehenden Gemisches. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus dem genannten Lösungsmittel wurden in dem schwerlöslichen und daher zuerst

sich ausscheidenden Teil glänzende Schuppen erhalten, welche sich vollständig stickstofffrei erwiesen und durch ihren Schmelzpunkt 62°, sowie bei der Elementaranalyse:

0,1920 gr Substanz gaben 0,5218 gr CO_2 und 0,2146 gr H_2O.

Die Formel $C_{16}H_{32}O_2$	C	H
verlangt	74,97 %	12,53 %
gefunden	74,11 %	12,41 %

trotz ihres etwas abweichenden Aussehens sich als reine Palmitinsäure erwiesen.

In den leichter löslichen Partien der Ligroïn-Krystallisationen blieb nach dem Verdunsten des Petroleumäthers eine ebenfalls schuppig krystallisierende Verbindung zurück, welche stark die Stickstoffreaktion zeigte, und beim Kochen mit konzentrierter alkalischer Natronlauge viel Ammoniak entwickelte. Durch wiederholtes Krystallisieren aus Eisessig konnte die stickstoffhaltige Verbindung rein und von konstantem Schmelzpunkt erhalten werden.

Beim Erkalten einer in Eisessig heiss gesättigten Lösung scheidet sie fast vollständig schwach gelblich gefärbte seidenglänzende Blättchen ab, welche zwischen 75—76° schmelzen und in konzentrisch ausgebildeten Formen erstarren.

Zwei Elementaranalysen gaben folgende Resultate:

I 0,3374 gr Substanz gaben 0,8994 gr CO_2 und 0,3430 gr H_2O.

II 0,3678 gr Substanz gaben bei 744 mm und 7,3° 16,2 ccm N.

Die Formel $C_{17}H_{31}NO_2$

		N	C	H
verlangt		4,98 %	72,56 %	11,05 %
gefunden	I	—	72,70 %	11,29 %
	II	5,22 %	—	—

Ausserdem wurde in gewöhnlicher Weise noch ein Silbersalz dargestellt und analysiert:

0,2566 gr. Substanz hinterlassen 0,069 gr Ag.

Die Formel $C_{17}H_{30}NO_2Ag$ verlangt 27,31 % Ag

gefunden 27,14 % „

Die Verbindung muss somit als α-Cyanpalmitinsäure angenommen werden.

Dies wird bestätigt durch das ganze Verhalten der Verbindung.

Wie alle in der Alphastellung cyanierten Fettsäuren, spaltet auch dieselbe beim Erhitzen Kohlensäure ab, und geht in das Nitril der Palmitinsäure über.

Ich habe den Versuch im Schwefelsäurebad ausgeführt und gefunden, dass bei 170° langsam eine Kohlensäureentwickelung beginnt, die jedoch bei dieser Temperatur sehr unbedeutend bleibt und sich erst mit der Zunahme der Temperatur steigert, gegen 200° ein Maximum erreicht und bei 220° vollendet ist, so dass sich von da an nur noch wenige Gasblasen bemerken lassen. Der Rückstand im Röhrchen besteht in der That aus Palmitonitril, er schmilzt bei 29°, während für das von Krafft und Stauffer[1]) aus dem Palmitinsäureamid mittels Phosphorpentoxyd dargestellte Nitril der Schmelzpunkt bei 31° liegend angegeben wird.

Beim Kochen mit alkoholischem Kali, löst es sich allmählich unter Ammoniakentwickelung auf, und aus der entstandenen Lösung wird nach der Beseitigung des Alkohols durch Salzsäure reine Palmitinsäure abgeschieden, deren Schmelzpunkt bei 62° lag.

Die Umwandlung der Cyanpalmitinsäure in die zweibasische Tetradekylmalonsäure geht nicht in einer Phase von statten, sondern es lässt sich deut-

[1]) Ber. deutsch chem. Ges. 15. 1730.

lich noch eine intermediäre Verbindung die Tetradekylmalonaminsäure, $CH_3(CH_2)_{13}CH\begin{matrix}CONH_2\\COOH\end{matrix}$, beobachten.

Zur Darstellung dieser Aminsäure, wie auch der durch weitergehende Verseifung daraus entstehenden Dicarbonsäure ist es nicht erforderlich, die Cyanpalmitinsäure rein abzuscheiden. Man kann für diese Verbindungen die alkoholischen Lösungen verwenden, welche bei der ersten Behandlung des durch Salzsäure abgeschiedenen und durch Äther extrahierten rohen Säuregemisches resultieren und aus welchem schon ein Teil der Palmitinsäure durch Herauskrystallisieren entfernt war. Wird diese alkoholische Lösung einige Tage mit konzentrierter alkoholischer Natronlauge gekocht ehe die Ammoniakentwicklung ganz beendet ist, dann der Alkohol abdestilliert, der alkoholische Rückstand mit Wasser aufgenommen, nach dem Filtrieren mit Säuren zersetzt, und mit Äther ausgeschüttelt, so erhält man eine ätherische Lösung der Dicarbonsäure, während zum Teil in der wässerigen Flüssigkeit als auch im Äther eine grössere Menge glänzender Blättchen suspendiert enthalten sind, die man durch filtrieren und auswaschen mit Äther rein erhalten kann.

Diese schön perlmutterglänzenden Krystallschuppen erwiesen sich noch stark stickstoffhaltig. Bei der Elementaranalyse wurden folgende Resultate erhalten:

I 0,2288 gr Substanz gaben bei 730,5 mm und 14,8 ° 9,8 ccm N.

II 0,2124 gr Substanz gaben 0,5294 gr CO_2 und 0,2180 gr H_2O.

Die Formel $C_{17}H_{33}NO_3$.

		N	C	H
verlangt		4,69 %	67,52 %	11,06 %
gefunden	I	4,95 %	—	—
	II	—	67,96 %	11,39 %.

Da man es in der That mit dieser intermediären Verbindung zu thun hatte, geht deutlich aus ihrem ganzen chemischen Verhalten hervor.

Ihr Schmelzpunkt liess sich nicht scharf bestimmen, da schon unterhalb desselben eine Abspaltung von Kohlensäure stattfindet und sie in das bei 104—105° schmelzende Palmitinamid übergeht.

Sie löst sich nicht in Wasser, auch nicht in Äther, dagegen in heissem Alkohol. Beim Erkalten krystallisiert sie zum grössten Teil wieder in zarten Blättchen heraus.

Wie bei der Cyanpalmitinsäure habe ich ferner die Zersetzungstemperatur durch die Wärme etwas genauer verfolgt. Zu diesem Zweck wurden etwa 0,5 gr der Säure in ein Röhrchen gebracht und dieses in eine nach unten gebogene Capillare ausgezogen, deren Mündung ich in Kalkwasser tauchte.

Das Röhrchen mit der Substanz befand sich in einem Schwefelsäurebad, dessen Temperatur langsam erhöht werden konnte.

Im Gegensatz zur Cyanpalmitinsäure, deren beginnende Zersetzung erst bei 179° beobachtet werden konnte, und welche erst gegen 200° eine lebhaftere Kohlensäureentwicklung zu erkennen gab, findet bei der Malonaminsäure die Kohlensäureabspaltung schon bei 138—140° statt und ist bei 142° schon vollständig vollendet. Die Aminsäure ist daher in das zuerst von Carlet[1]) aus Palmitinsäure und Ammoniak, später auch von Krafft und Stauffer[2])

[1]) Jahresber. der Chemie. 159. 367.

[2]) Ber. deutsch. chem. Ges. 15. 1730.

aus dem Palmitinsäurechlorid und Ammoniak dargestellte Palmitinamid übergegangen. Der Rückstand im Röhrchen schmolz bei 104 -105°, während Carlet für den Schmelzpunkt 101,5°, Krafft und Stauffer 106—107° angegeben.

Durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali wird es unter Ammoniakentwicklung in die zweibasische Tetradecylmalonsäure übergehen.

Erhitzt man daher das bei der Einwirkung von Cyankalium auf Brompalmitinsäureester entstehende Produkt gleich von Anfang an so lange mit überschüssigem alkoholischen Kali bis kein Ammoniak mehr entwickelt wird, was etwa 2—3 Tage in Anspruch nimmt, so ist in dem Verseifungsprodukt nur Palmitinsäure und Tetradekylmalonsäure vorhanden. Die Trennung dieser beiden Säuren ist durch Lösungsmittel schwieriger zu bewerkstelligen als die Trennung der Palmitinsäure von der Cyanpalmitinsäure und besonders von der Aminsäure. Am besten gelang mir die Trennung durch einen Seigerungsprozess. Man bringt das aus Alkohol krystallisierte und getrocknete Säuregemenge auf eine Filter in einen mit Dampf erhitzten Raum. Die Palmitinsäure schmilzt und tropft in ein unten angebrachtes Fläschchen, während auf dem Filter die Dicarbonsäure ungeschmolzen zurückgeblieben und durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig von konstantem Schmelzpunkt erhalten werden kann.

Die auf diese Weise gewonnene Tetradekylmalonsäure ist ein weisses Pulver von undeutlich krystallinischer Beschaffenheit, unlöslich in Wasser, und im gereinigten Zustande auch kaum löslich in Äther. Unrein, d. h. stark mit Palmitinsäure verunreinigt, löst sie sich jedoch leicht in siedendem Äther auf. In kaltem Alkohol ist sie ebenfalls schwer löslich, in heissem Alkohol löst sie sich leicht

und krystallisiert in undeutliche, mehr gallertartigen Aggregaten. Sehr leicht löst sie sich auch in heissem Eisessig auf, und kystallisiert beim Erkalten in Form eines auch unter dem Mikroskop keine deutlichen Krystallformen erkennen lassendes Pulver heraus.

Eine Elementaranalyse gab folgendes Resultat: 0,2794 gr Substanz gaben 0,7062 gr CO_2 und 0,2780 gr H_2O.

Die Formel $C_{14}H_{30}\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$

	C	H
verlangt	67,94 %	10,69 %
gefunden	68,85 %[1])	11,00 %.

Sie schmilzt zwischen 117—118° und erstarrt porzellanartig ohne deutliche krystallinische Struktur. Beim starken Erhitzen im Schwefelsäurebad findet zwischen 150—160° eine lebhafte Kohlensäureabspaltung statt, die gegen 170° beendet ist. Die Säure ist dadurch in die gewöhnliche Palmitinsäure von Schmelzpunkt 62° übergegangen.

Es war mir interessant, die verschiedene Zersetzungstemperatur der drei Säuren: Cyanpalmitinsäure, Tetradekylmalonaminsäure und Tetradekylmalonsäure noch bestimmter durch einen vergleichenden Versuch festzustellen.

Ich habe daher von jeder dieser drei Säuren etwa 0,2 gr in dünnwändigen Glasröhrchen zu gleicher Zeit in einem Schwefelsäurebad erhitzt, um die Temperatur, bei welcher ein Auftreten von Kohlensäure zu bemerken war, genauer zu bestimmen.

Die Resultate waren die folgenden:

---

[1]) Der Kohlenstoffgehalt ist etwas zu hoch ausgefallen, da die Substanz beim Trocknen in Folge einer Überhitzung geschmolzen war und teilweiser Übergang in Palmitinsäure stattgefunden hatte.

I Cyanpalmitinsäure: Die Kohlensäureentwicklung beginnt bei 170°, ihr Maximum tritt ein bei 200°, vollendet ist die Zersetzung bei 220°.

II Tetradekylmalonaminsäure: Beginn der Kohlensäureentwicklung bei 138°, Maximum bei 140°, Ende der Zersetzung bei 142°.

III Tetradekylmalonsäure:
Beginn der Zersetzung bei 150°.
Maximum der Entwicklung bei 160°.
Ende der Zersetzung bei 173°.

Wie man sieht, geht die Zersetzung unter Kohlensäureabspaltung am leichtesten und am raschesten bei der Malonaminsäure von statten, dann folgt die Malonsäure, und am schwierigsten und langsamsten findet sie bei der Nitrilosäure statt.

Zur weiteren Charakteristik der Malonsäure habe ich eine Reihe von Salzen dargestellt und deren Zusammensetzung ermittelt, ebenso wurde bei mehreren derselben die Zersetzungstemperatur beim Überhitzen bestimmt. Die Zersetzungstemperatur der Salze wurde in ähnlicher Weise, wie die der freien Säure gefunden: es wurde wieder eine kleine Menge derselben in einem engen Röhrchen erhitzt, welches durch eine gebogene Glasröhre mit einer mit Kalkwasser gefüllten Vorlage in Verbindung stand. Der Beginn der Zersetzung wurde an der, durch die entweichende Kohlensäure in dem Kalkwasser erzeugten Trübung erkannt.

Silbersalz.

Es entsteht durch Fällen von Ammoniumtetradekylmalonat mit Silbernitrat in der Wärme als weisser feinpulveriger, unlöslicher Niederschlag. Das Salz enthält kein Krystallwasser, ist un-

löslich in Wasser und Alkohol, löslich in ammoniakhaltigem Wasser. Beim Erhitzen zwischen 185 – 192 ° spaltet sich die Kohlensäure ab.

Zwei Silberbestimmungen ergaben folgende Resultate:

I 0,3316 gr Salz hinterlassen 0,1372 gr Ag.
II 0,2154 „ „ „ 0,0892 „ „
Die Formel $C_{17}H_{30}O_4Ag_2$ verlangt 41,99 %
gefunden { I 41,38 %
II 41,42 %.

Calciumsalz.

Eine Lösung von Tetradekymalonsäure in Ammoniak wird kochend mit Chlorcalcium gefällt. Das so entstandene Kalksalz stellt in lufttrockenem Zustande ein körnig krystallinisches wasserfreies Pulver dar, das unlöslich in kaltem wie auch in heissem Wasser ist. Es zersetzt sich nicht beim Erhitzen bis 230 °.

Zur Analyse wurde das bei 110 ° getrocknete Kalkzalz mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, auf dem Gebläse geglüht und als schwefelsaures Calcium gewogen.

0,1468 gr Salz hinterlassen 0,0564 gr $CaSO_4$.
Die Formel $C_{17}H_{30}O_4Ca$ verlangt 11,83 %
gefunden 11,30 %.

Zinksalz.

Wird analog aus der heissen Lösung des Ammoniumsalz durch Zinksulfat gefällt; zunächst entsteht allmählich eine Trübung, beim Erwärmen scheidet sich sofort ein weisser krystallinischer Niederschlag von tetradekylmalonsaurem Zink aus.

Dasselbe stellt in lufttrockenem Zustand ein körnig krystallinisches weisses Pulver dar. Gegen die Wärme ist es ziemlich beständig und erleidet erst bei 215° Zersetzung unter Kohlensäureabspaltung.

Das Zinksalz wurde in verdünnter Salzsäure durch Erwärmen gelöst, die organische Säure abfiltriert und aus der Lösung das Zink mit Soda in der Wärme als basisch kohlensaures Zink gefällt, getrocknet und durch Glühen in Zinkoxyd übergeführt.

0,2436 gr Salz hinterlassen 0,0534 gr ZnO.
Die Formel $C_{17}H_{30}O_4Zn$ verlangt 17,90 %
gefunden 17,56 %.

Cadmiumsalz.

Dasselbe fällt beim Versetzen des Ammoniumsalz der Säure mit salpetersaurem Cadmium in der Wärme als weisser Niederschlag aus. Das trockene Salz ist eine weisse körnig krystallinische Substanz, welche in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Beim Erhitzen auf 237—245° spaltet sich die Kohlensäure ab. Das Cadmium wurde in derselben Weise wie das Zink bestimmt.

0,3548 gr Salz hinterlassen 0,1092 CdO.
Die Formel $C_{17}H_{30}O_4Cd$ verlangt 27,32 %
gefunden 26,94 %.

Kupfersalz.

Wird die Lösung des Ammoniumsalz der Säure mit Kupferacetat in der Wärme versetzt, so scheidet sich dasselbe sofort als hellgrüner Niederschlag aus. Das tetradekylmalonsaure Kupfer stellt in lufttrockenem Zustande ein aus kleinen hellgrünen

Körnchen bestehendes Pulver dar, welches unlöslich in Wasser ist. Beim Erhitzen auf 175—182° tritt Zersetzung ein.

Das Kupfersalz wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Schwefelwasserstoff gefällt, das entstandene Schwefelkupfer nach dem Trocknen mit etwas Schwefelpulver gemengt und dann im Wasserstoffstrom zu Kupfersulfür reduziert.

0,3360 gr Salz hinterlassen 0,1572 gr Cu_2S.

Die Formel $C_{17}H_{30}O_4Cu$ verlangt 17,39 %
gefunden 16,86 %.

Ich habe ferner noch die Einwirkung von fein verteiltem Silber auf α-Brompalmitinsäureäthylester untersucht, um wo möglich gleichfalls zu einer zweibasischen Säure der Dipentdecylbernsteinsäure zu gelangen, bis jetzt jedoch ohne eigentlichen Erfolg.

45 gr des Ester wurden mit 15 gr fein verteiltem Silber in einem Kölbchen mit Rückflusskühler im Ölbad bei 190—205° einige Stunden lang erhitzt, bis eine herausgenommene Probe keine Bromreaktion erkennen liess. Während der Erhitzung muss das Reaktionsgemisch öfters geschüttelt werden, um das zusammengeballte, vom Bromsilber eingehüllte Silberpulver wieder wirksam zu machen. Nach dem Erkalten liess sich von dem auf dem Boden des Kölbchens fest abgesetzten Bromsilber das Reaktionsprodukt als eine fast schwarz gefärbte Flüssigkeit klar abgiessen, und der dem Silber noch adhärierende Teil durch Extraktion mit Äther vollends gewinnen. Die fast dunkel gefärbte Lösung, deren Entfärbung vergeblich mit Tierkohle zu erreichen angestrebt

wurde, hinterlässt beim Verdunsten eine schwarze Masse, die durch alkoholisches Kali verseift und zur weiteren Reinigung in das Bariumsalz übergeführt wurde, ohne jedoch hierbei wesentlich bessere Resultate zu ergeben. Am besten gelingt noch die Reinigung und Entfärbung durch wiederholte Krystallisationen aus Eisessig.

Die dabei am Ende nur noch schwach grau gefärbte Säure schmilzt etwas höher als Palmitinsäure nämlich bei 65°, auch in ihrer Zusammensetzung weicht sie von der Palmintinsäure ab.

Eine Elementaranalyse gab folgendes Resultat:
0.2394 gr Substanz gaben 0.6464 gr CO_2 und 0,2712 gr H_2O.

Die Formel $C_{16}H_{32}O_2$	C	H
verlangt	74,97 %	12,52 %
gefunden	73,63 %	12,61 %.

Aber noch weniger ist diese Analyse mit der Zusammensetzung einer Dicarbonsäure $C_{32}H_{61}O_4$, die 75 % C und 12,5 % H verlangt in Einklang zu bringen.

Weitere Versuche zur Aufklärung der hierbei entstehenden Produkte musste ich leider, infolge mangelnden Materials unterlassen.

Zum Schluss seien die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate nochmals kurz zusammengestellt:

1) Die Palmitinsäure lässt sich wie ihre niederen Homologen durch Erhitzen mit Brom und Phosphor leicht und vollständig in ein Alphabromsubstitutionsprodukt überführen.

Die α-Brompalmitinsäure krystallisiert wie Palmitinsäure in farblosen glänzenden Schuppen, welche bei 51,5 - 52° schmelzen.

2) Durch Einwirkung von Alkalien, Ammoniak, Anilin lässt sich verhältnismässig leicht und einfach

das Bromatom durch die Hydroxyl-, Amido-, bezw. Anilido-Gruppe ersetzen.

Die α-Oxypalmitinsäure bildet auch, ähnlich der Palmitinsäure, schuppige glänzende Krystalle, die bei 82—83° schmelzen.

Die α-Amidopalmitinsäure stellt ein weisses krystallinisches Pulver dar, welches nur in kochendem Eisessig löslich ist. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 228—229°.

Die α-Anilidopalmitinsäure ist dagegen ein fast weisses Pulver ohne eigentliche krystallinische Form, sie ist etwas schwer löslich in Alkohol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 141—142°.

3) In gleicher Weise lässt sich auch das Brom beim Behandeln mit Cyankalium durch die Cyan-Gruppe ersetzen. Die zuerst entstehende α-Cyanpalmitinsäure (das Halbnitril der Tetradekylmalonsäure) geht beim Behandeln mit Alkalien unter Bildung der intermediären Tetradekylmalonaminsäure $C_{14}H_{29} \cdot CH\langle^{CONH_2}_{COOH}$ in eine zweibasische Dicarbonsäure Tetradekylmalonsäure $C_{14}H_{29}CH(COOH)_2$ über.

Diese Reaktion ist entscheidend für die Konstitution der Brompalmitinsäure und der aus ihr entstehenden weiteren Derivate der Palmitinsäure.

Die α-Cyanpalmitinsäure bildet schwach gelblich gefärbte seidenglänzende Blättchen, welche zwischen 75—76° schmelzen und in konzentrisch ausgebildeten Formen erstarren.

Die Malonaminsäure stellt schöne perlmutterglänzende Krystallschuppen dar, welche unlöslich in Wasser und Äther sind, dagegen löslich in heissem Alkohol. Ihr Schmelzpunkt liess sich nicht scharf bestimmen, da schon unterhalb desselben eine Abspaltung von Kohlensäure stattfindet.

Die Malonsäure bildet ein weisses Pulver von undeutlich krystallinischer Beschaffenheit, sie schmilzt zwischen 117—118° und erstarrt porzellanartig ohne deutlich krystallinische Struktur.

Von besonderem Interesse ist noch das gemeinsame Verhalten der drei Säuren beim Erhitzen Kohlensäure abzuspalten und in entsprechende Abkömmlinge der Palmitinsäure überzugehen.

Nach den vorliegenden Versuchen geht die Abspaltung der Kohlensäuse aus der Malonaminsäure und die Bildung von Palmitinsäureamid am leichtesten, die Zersetzung der Cyanpalmitinsäure und ihre Überführung in das Palmitinsäurenitril am schwierigsten von statten.

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. C. Hell im Laboratium der Technischen Hochschule zu Stuttgart ausgeführt.

Mit Vergnügen ergreife ich die Gelegenheit meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. Hell für das bei meiner Arbeit mir beiwesene Wohlwollen und Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.